

doi: 10.12029/gc20210302002

陈聪, 吴涛涛, 任云生, 赵春强, 郝宇杰, 商青青. 2024. 吉林延边东部四道沟钨矿床成矿流体性质、来源及矿床成因[J]. 中国地质, 51(4): 1175–1190.

Chen Cong, Wu Taotao, Ren Yunsheng, Zhao Chunqiang, Hao Yujie, Shang Qingqing. 2024. Property and source of the ore-forming fluids and genesis of the Sidaogou scheelite deposit in the eastern Yanbian area, Jilin Province[J]. Geology in China, 51(4): 1175–1190(in Chinese with English abstract).

吉林延边东部四道沟钨矿床成矿流体性质、 来源及矿床成因

陈聪¹, 吴涛涛¹, 任云生², 赵春强¹, 郝宇杰³, 商青青³

(1. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034; 2. 防灾科技学院, 河北 廊坊 065201; 3. 吉林大学地球科学学院, 吉林 长春 130061)

摘要:【研究目的】四道沟钨矿床位于延边东部 Au–Cu–W 矿集区, 是具代表性的石英脉型白钨矿矿床。本文通过该矿床的成矿流体性质、来源及矿床成因研究, 以提升东北地区石英脉型白钨矿矿床的成矿理论认识, 并为该类型白钨矿进一步找矿提供理论支撑。【研究方法】本文开展了主成矿阶段含白钨矿–石英脉流体包裹体岩相学、显微测温 and 激光拉曼光谱分析, 并配合 C–H–O 同位素和白钨矿稀土元素分析。【研究结果】流体包裹体岩相学及显微测温相关研究结果显示, 主成矿阶段石英中同时分布有富气相、富液相、含石盐子矿物三相以及含 CO₂ 三相等类型原生水溶液包裹体, 这些不同类型流体包裹体的均一温度大体一致, 应属于沸腾流体包裹体。富气端元流体包裹体的最低均一温度为 283°C, 基本代表了成矿温度。激光拉曼光谱分析结果显示, 成矿流体中气相成分以 H₂O 和 CO₂ 为主, 还有少量 N₂ 和 CH₄。四道沟白钨矿呈现出“驼峰式”的稀土元素配分型式以及弱的负 δEu 异常。【结论】四道沟钨矿床的成矿流体为氧化性的、高中温的 NaCl–H₂O–CO₂±CH₄±N₂ 的流体。C–H–O 同位素分析结果表明, 成矿流体主要为岩浆水, 还有少量大气降水的加入, 而流体中的碳主要来源于五道沟群变质沉积岩系的有机物氧化作用。四道沟钨矿床为中温岩浆热液型钨矿床, 流体沸腾作用是白钨矿大规模沉淀的主要机制。

关键词: 流体包裹体; C–H–O 同位素; 白钨矿稀土元素; 矿产勘查工程; 四道沟钨矿; 延边东部; 吉林省

创新点: 采用白钨矿流体包裹体与稀土元素相关分析, 确定成矿流体性质和成矿机制。

中图分类号: P61 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2024)04–1175–16

Property and source of the ore-forming fluids and genesis of the Sidaogou scheelite deposit in the eastern Yanbian area, Jilin Province

CHEN Cong¹, WU Taotao¹, REN Yunsheng², ZHAO Chunqiang¹, HAO Yujie³, SHANG Qingqing³

(1. Shenyang Center, China Geological Survey, Shenyang 110034, Liaoning, China; 2. Institute of Disaster Prevention, Langfang 065201, Hebei, China; 3. College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, Jilin, China)

收稿日期: 2021–03–02; 改回日期: 2021–04–28

基金项目: 中国矿产地质志项目(DD20221695、DD20190379、DD20160346)、中国地质调查局项目(DD20242070、DD20230763)和国家自然科学基金项目(41272094)联合资助。

作者简介: 陈聪, 女, 1988 年生, 高级工程师, 主要从事矿床学及区域成矿规律方面研究; E-mail: 1010674241@qq.com。

通讯作者: 吴涛涛, 男, 1988 年生, 高级工程师, 主要从事火成岩与内生金属成矿作用方面研究; E-mail: 553583730@qq.com。

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] Sidaogou deposit is located in the Au–Cu–W ore concentrated area of the eastern Yanbian, and is a typical quartz vein type scheelite deposit. This paper studied the property and source of the ore-forming fluids and genesis of the deposit, to promote the understanding of the quartz vein type scheelite deposit in NE China and further prospecting. **[Methods]** This paper presents the petrographic observation, microtemperature measurement and Laser Raman spectral analysis of the fluid inclusion, C–H–O isotope analysis and rare earth element compositions for the Sidaogou scheelite–quartz veins. **[Results]** Petrographic observation indicates that the liquid-rich, daughter minerals-bearing, gas-rich, and CO₂-bearing inclusions coexisted in the quartz, and all the types of fluid inclusions have similar homogenization temperatures, which indicate that they belong to boiling fluid inclusions. The lowest homogenization temperature of the gas-rich fluid inclusion (283 °C) represents the ore-forming temperature. Laser Raman spectral analysis indicates that the gas phases in the fluid inclusions include H₂O and CO₂, as well as minor CH₄ and N₂. Scheelite grains yield “hump” type REE patterns with weak negative δEu anomalies. **[Conclusions]** The results indicate that the ore-forming fluids of the Sidaogou scheelite deposit are oxidizing NaCl–H₂O–CO₂±CH₄±N₂ fluids with high–medium temperature. C–H–O isotopic data indicate that the ore-forming fluids were mainly derived from magmatic water, mixed with a little bit of meteoric water, and the carbonaceous material resulted from oxidation of organic material in the sedimentary rocks from the Wudaogou Group. Therefore, Sidaogou scheelite deposit belongs to mesothermal vein type scheelite deposit, and the fluid boiling induced the precipitation of scheelite.

Key words: fluid inclusion; C–H–O isotope; scheelite REE compositions; mineral exploration engineering; Sidaogou scheelite deposit; eastern Yanbian area; Jilin Province

Highlights: The fluid inclusions and rare earth element compositions of scheelite were analyzed to determine the nature of ore-forming fluids and metallogenetic mechanism.

About the first author: CHEN Cong, female, born in 1988, senior engineer, mainly engaged in mineral deposit and metallogenic regularity; E-mail: 1010674241@qq.com.

About the corresponding author: WU Taotao, male, born in 1988, senior engineer, mainly engaged in igneous rocks and metallogenetic mechanism of endogenetic metal deposits; E-mail: 553583730@qq.com.

Fund support: Supported by the projects of “Geology of Mineral Resources in China” (No.DD20221695, No.DD20190379, No.DD20160346), China Geology Survey (No.DD20242070, No.DD20230763), and the National Natural Science Foundation of China (No.41272094).

1 引 言

中国是世界上钨矿资源最丰富的国家,也是世界上最大的钨生产国(盛继福等, 2015)。华南地区的石英脉型黑钨矿矿床是中国钨矿理论研究和开采利用的重点(王明燕等, 2014; 秦拯纬等, 2022)。2000 年以来,随着地质理论研究不断深入、地质找矿投入不断加大,吉黑地区在钨矿找矿方面取得了较大突破,陆续探明了羊鼻山、翠宏山等钨多金属矿床(郝宇杰等, 2013)及三家子、白石砬子、杨金沟、五道沟等独立型白钨矿矿床(任云生等, 2010, 2011; 赵华雷等, 2011)。吉黑东部钨矿床主要包括矽卡岩型(接触交代型)和石英脉型两种成因类型,其中接触交代型钨矿床零散分布,而以杨金沟、五

道沟和四道沟为代表的石英脉型钨矿床集中分布于延边东部,共同构成延边东部钨矿化集中区(陈聪, 2017)。其中杨金沟白钨矿矿床的 WO₃ 金属量约为 113459 t,已达到了大型规模,为中国东北地区迄今为止唯一的大型独立白钨矿矿床。

以杨金沟钨矿为代表的延边东部钨矿化集中区内的白钨矿矿床以特殊的石英脉型白钨矿化、缺乏黑钨矿化为特征,备受国内外学者关注。目前,延边东部钨矿化集中区内白钨矿矿床的研究相对薄弱和局限,主要集中于大型杨金沟钨矿床和小型五道沟钨矿床的地质特征、控矿条件、成因类型、成矿流体性质与来源等方面(任云生等, 2010, 2011; 赵华雷, 2014; 陈聪等, 2015; 陈聪, 2017),对四道沟钨矿床的理论研究基本处于空白,其成矿流体性质

及来源不明, 流体演化和富集机制并不明确, 与区内大型钨矿床成矿特征及成因的异同尚未探讨。这无疑制约了石英脉型白钨矿矿床的成矿理论研究和区域成矿规律的总结, 并在一定程度上影响了东北地区石英脉型白钨矿矿床进一步找矿工作。

本文在对延边东部钨矿集区内典型钨矿床成矿地质条件、矿床地质特征对比研究的基础上, 对四道沟钨矿床的粗粒白钨矿-石英脉进行了流体包裹体显微测温及激光拉曼光谱分析, 并配合四道沟钨矿床的白钨矿稀土元素组成和 C-H-O 同位素分析, 以确定四道沟钨矿床的成矿流体性质和来源, 查明钨成矿机制, 建立成矿模式。

2 区域地质背景及矿集区地质

延边地区隶属于西伯利亚板块、华北板块和环太平洋板块所挟持的兴蒙造山带东部(图 1)。古生代时期, 延吉地区表现为古亚洲洋消减、西伯利亚板块与华北板块陆缘相向增生而后碰撞拼接的演

化历史; 早中生代开始, 经历了环太平洋构造域与古亚洲洋构造域的叠加与转换以及环太平洋构造域的演化(Wu et al., 2000)。

延边东部钨矿化集中区内目前已发现 1 个大型钨矿床(杨金沟钨矿床)、2 个小型钨矿床(五道沟和四道沟钨矿床)以及 2 个钨矿化点(六道沟和苇子沟钨矿点)。在该钨矿化集中区内还产出多个不同规模的金、铜矿床, 包括大型的小西南盆斑岩型金铜矿床、小型的农坪斑岩型金铜矿床和杨金沟中温热液脉型金矿床, 与钨矿床密切共生, 共同构成了中国东北地区重要的 Au-Cu-W 矿化集中区(图 2)。

矿集区内主要出露的地层除了新生界的船底山玄武岩和松散堆积外, 以近南北向带状展布的晚古生代五道沟群浅变质岩系为主, 还有呈孤岛状的二叠系寺洞沟组和三叠系托盘沟组(图 2)。五道沟群主要为一套经历了绿片岩相-低角闪岩相区域变质作用的酸性-中性-基性火山岩、火山碎屑岩及正常沉积的沉积岩, 岩石类型包括: 绿片岩、斜长角闪岩、斜长角闪片岩、黑云母斜长片麻岩、黑云母角闪片岩、变质安山岩及石英云母片岩和变质粉砂岩, 此外由接触变质作用形成了含红柱石云母片岩等接触变质岩(Chen et al., 2014, 2015)。李东津(1997)将该套岩群自下而上划分为马滴达组、杨金沟组和香房子组, 其中杨金沟组为本区钨矿床的主要赋矿层位。寺洞沟组主要出露于马滴达地区, 由变质的细砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩及粉砂质板岩等组成, 其沉积原岩体现了浊流沉积的韵律组合, 常被认为是延边地区晚古生代浊积岩的典型代表。托盘沟组零星分布在马滴达地区, 大体由上、下两个岩性段组成, 下段体现为一套正常的河流相粗碎屑沉积建造, 包括复杂成分的砾岩、含砾中粗粒杂砂岩及粉砂岩扁豆体; 上段为安山岩段, 主要由块状、气孔状及杏仁状安山岩及安山质含角砾凝灰熔岩组成。

南北向区域性大北城-春化-四道沟-前山断褶带和东西向东清-新河-马滴达及敦化-汪清-春化两深大断裂带, 搭建出本区的构造格架。这些深大断裂的北西向、北北西向、北东向和近南北向次级断裂控制着矿集区内各钨矿床(点)的空间分布及钨矿体的形态、产状及规模。

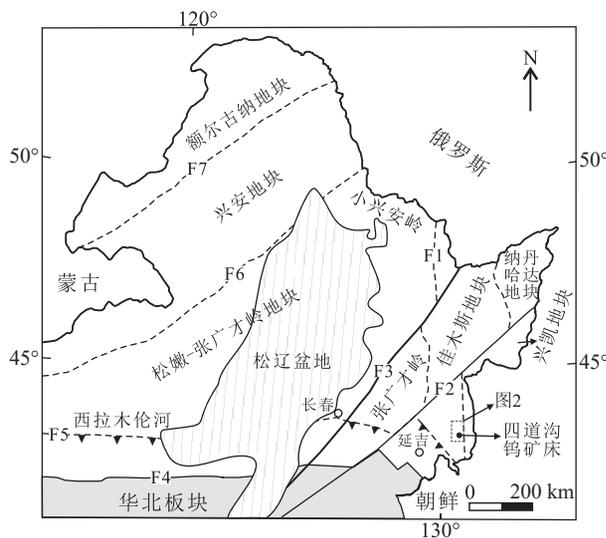


图 1 东北地区构造划分及延边东部地区构造位置(据 Wu et al., 2011 修改)

F1—牡丹江断裂; F2—敦化—密山断裂; F3—伊通—依兰断裂; F4—赤峰—开原—海龙—富尔河—龙井县白金断裂; F5—西拉木伦—长春—汪清—珲春缝合带; F6—贺根山—黑河断裂; F7—塔源—喜桂图断裂

Fig.1 Tectonic division of the NE China and tectonic location of the eastern Yanbian area (modified from Wu et al., 2011)

F1—Mudanjiang fault; F2—Dunhua—Mishan fault; F3—Yitong—Yilan fault; F4—Chifeng—Kaiyuan—Hailong—Fuerhe—Baijin fault; F5—Xar Moron River—Changchun—Wangqing—Hunchun suture zone; F6—Hegenshan—Heihe fault; F7—Tayuan—Xiguitu fault

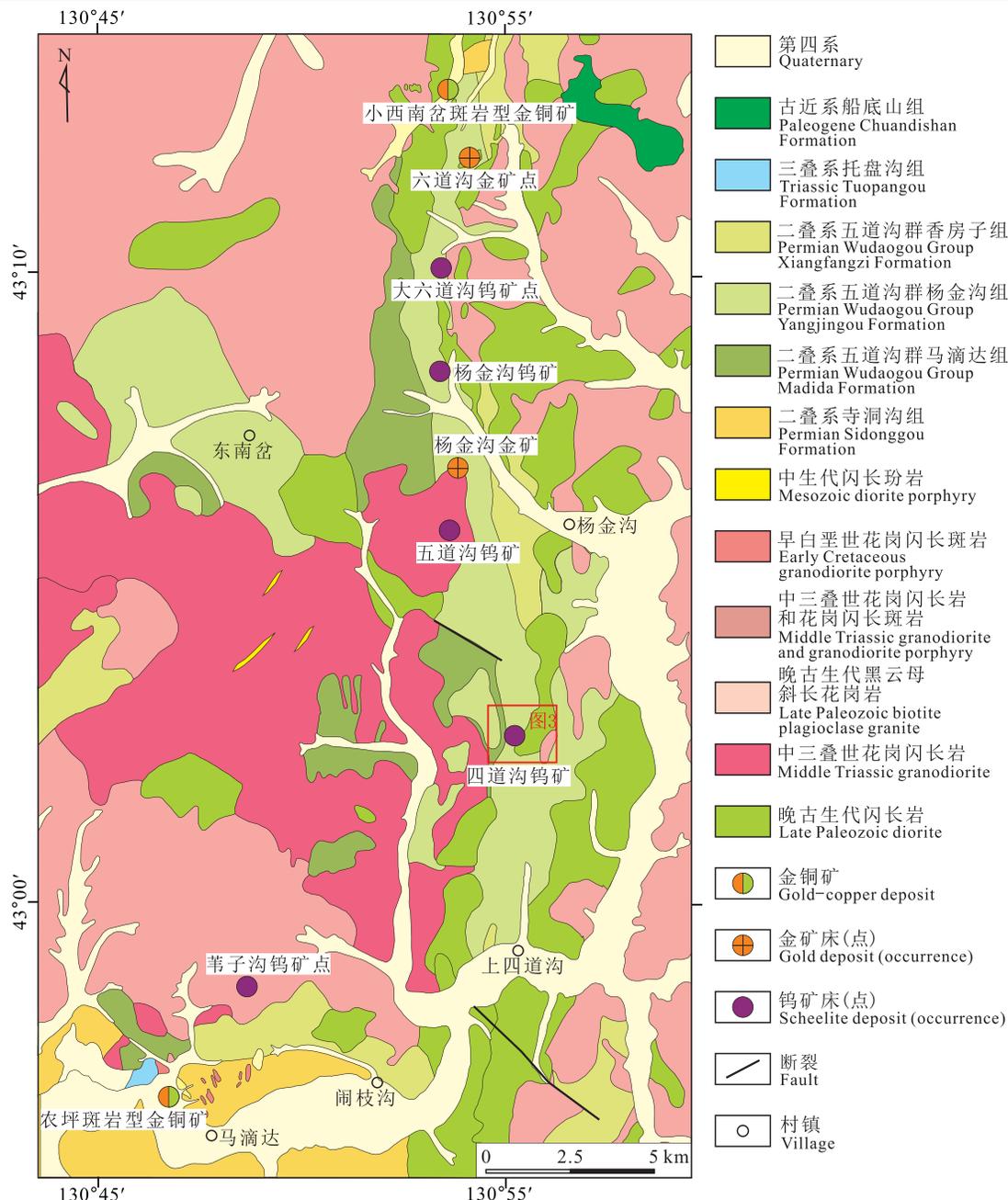


图2 延边东部 Au-Cu-W 矿集区地质图

Fig.2 Geological map of the Au-Cu-W ore concentrated area of the eastern Yanbian

区内晚古生代—中生代的各类侵入体及脉岩发育,大致可分为早二叠世辉长岩类(282 Ma; 曹花花, 2010)、中晚二叠世花岗岩类(268~252 Ma; Chen et al., 2017)、三叠世花岗岩类(249~240 Ma; 付长亮, 2009; 赵华雷, 2014)、侏罗纪花岗岩类(187 Ma; 付长亮, 2009)和白垩纪花岗岩类(112~94 Ma; Chen et al., 2017)等5期岩浆活动。此外,区内发育闪长玢岩、辉绿辉长岩及煌斑岩等脉岩(图2)。

3 矿床地质特征

四道沟钨矿床位于矿集区的中南部(图2),目前共发现7条矿体,其中5号和6号为主矿体。钨矿体呈白钨矿-石英脉赋存于五道沟群杨金沟组斜长角闪(片)岩段和晚二叠世石英闪长岩内部,或二者接触带附近;走向为北西向或北北东向,倾向以北东向、南西向和北西向为主,倾角介于 50° ~

75°(图 3)。矿石品位(WO₃)为 0.3%~1.66%, 其中 5 号和 6 号主矿体的平均品位分别为 1.66% 和 1.59%。

三道沟钨矿石为含白钨矿石英脉型(图 4a), 金属矿物主要为白钨矿(图 4a、b), 其他金属矿物含量极低, 仅在含矿岩体内见到呈他形粒状或星点状的磁黄铁矿(图 4c、d)。白钨矿多呈团块状、粗粒状、浸染状, 或细脉状发育于石英闪长岩及斜长角闪岩中(图 4a、b)。

三道沟钨矿区普遍发育硅化、绢云母化、白云母化、绿泥石化及绿帘石化等蚀变作用, 其中硅化与白钨矿化密切相关。

综合矿石矿物组合、矿物交生关系、围岩蚀变特征, 并与区内杨金沟钨矿床进行对比分析, 将三道沟钨矿床的热液成矿期划分为 3 个成矿阶段: (I) 早期石英-粗粒白钨矿阶段, 该阶段仅见到粗粒团块状白钨矿产于石英脉状, 金属硫化物含量极低; (II) 中期的石英-少量多金属硫化物阶段, 磁黄铁矿等金属硫化物他形粒状集合体发育在含矿闪长岩体内, 未见到与之共生的白钨矿; (III) 晚期碳酸

盐阶段, 晚期碳酸盐脉穿切早期阶段的产物。

4 实验样品及分析方法

本次选取三道沟钨矿区 5 号钨矿体地表探槽内的石英-白钨矿矿石进行了流体包裹体岩相学、显微测温、激光拉曼光谱分析, C-H-O 同位素以及稀土元素地球化学等测试分析, 各类样品数量、特征及对应的测试手段如表 1 所示。

4.1 流体包裹体岩相学、显微测温和激光拉曼光谱气相成分分析

共 2 件石英-白钨矿矿石样品, 磨制成厚约 0.2 mm 的两面抛光薄片后, 分别对矿石内的石英和白钨矿内发育的流体包裹体进行流体包裹体岩相学观察、显微测温及激光拉曼探针分析, 相关工作均在吉林大学地球科学学院地质流体实验室完成。其中, 流体包裹体显微测温采用英国 Linkam THMS-600 型冷热台, 其测温范围为-196~+600℃, 接近冰点(T_i)时的升温速率为 0.1℃/min, 接近均一温度(T_h)时的升温速率为 1℃/min, 接近 L-V-S 型

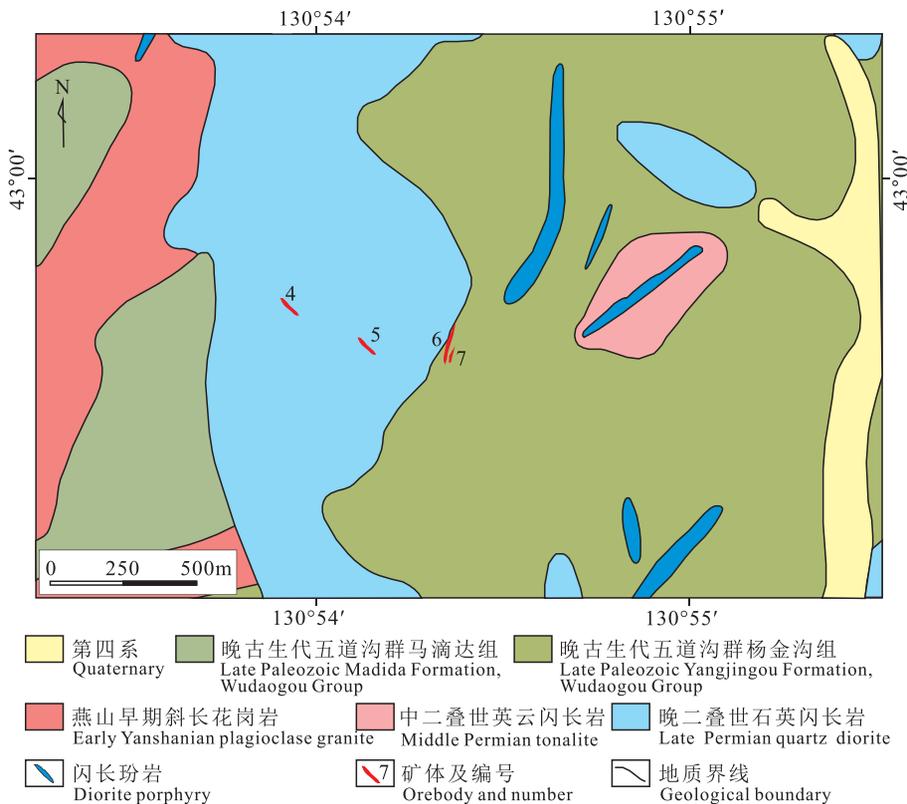


图 3 三道沟钨矿床地质图
Fig.3 Geological map of Sidaogou scheelite deposit

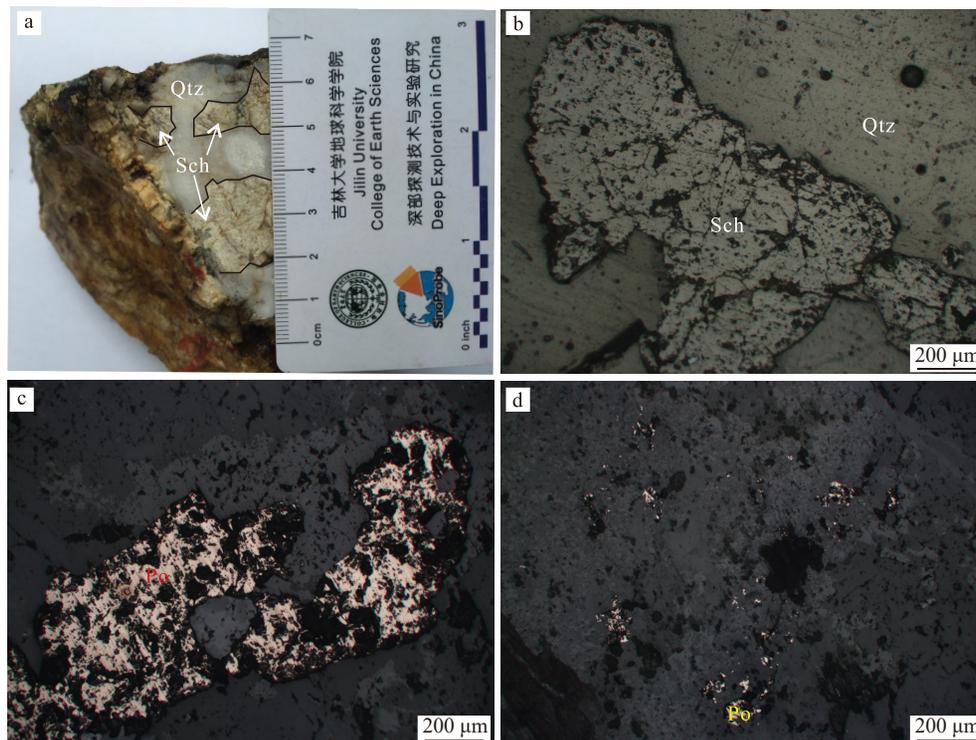


图 4 四道沟白钨矿矿石手标本照片(a)及显微镜下照片(b、c、d)

a—含团块状白钨矿石英脉矿石; b—单偏光镜下石英脉矿石内的白钨矿半自形集合体; c、d—含矿石英闪长岩体发育的磁黄铁矿化; Qtz—石英; Sch—白钨矿; Po—磁黄铁矿

Fig.4 Photographs (a) and micrographs (b, c, d) of the Sidaogou scheelite ores

a—Massive scheelit-quartz vein ores; b—Scheelite aggregates in the quartz vein under a plane polarized light; c, d—Pyrrhotite mineralization within the ore-hosting quartz diorite; Qtz—Quartz; Sch—Scheelite; Po—Pyrrhotite

表 1 四道沟钨矿样品特征

Table 1 Characteristics of the Sidaogou scheelite deposit

样品类型	成矿阶段	采样位置	测试手段	测试对象	样品数量	样品特征
石英-粗粒 白钨矿矿石	早期石英-粗粒 白钨矿阶段	5号钨矿体 地表探槽	流体包裹体岩相学及显微测温	石英和白钨矿	2件	含粗粒团块状白钨矿的石英脉
			激光拉曼光谱分析	石英	2件	含粗粒团块状白钨矿的石英脉
			C-H-O同位素	白钨矿	3件	粗粒、团块状白钨矿
				石英	5件	含粗粒团块状白钨矿的石英脉
				ICP-MS稀土元素	白钨矿	3件

包裹体气泡消失温度(T_q)时的升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$; 激光拉曼光谱气相成分分析利用 Renishaw System-1000 型激光拉曼光谱仪, 实验条件为 532 nm 半导体泵浦激光器, 光谱计数时间为 30 s , 分辨率为 $1\sim 2\text{ cm}^{-1}$, 激光束斑 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.2 石英、白钨矿的 C-H-O 同位素分析

石英-粗粒白钨矿矿石内石英和白钨矿样品的 C-H-O 同位素测试利用 MAT-253 型质谱仪在核工业北京地质研究院完成。C-H-O 同位素具体的

测试过程参见刘汉彬等(2013)。氧同位素测量结果以 SMOW 为标准, 记为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, 分析精度优于 $\pm 0.2\%$; 氧同位素标准参考标准为 GBW-04409 及 GBW-04410 石英标准, 其 $\delta^{18}\text{O}$ 分别是 $(11.11 \pm 0.06)\%$ 和 $(-1.75 \pm 0.08)\%$ 。碳同位素测量结果以 PDB 为标准, 记为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$, 分析精度优于 $\pm 0.2\%$; 参考标准为 GBW04417 方解石标准, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -6.06% 。

4.3 白钨矿稀土元素地球化学分析

石英-粗粒白钨矿矿石内 3 件白钨矿样品的处

理及 ICP-MS 稀土元素分析工作于中国地质调查局天津地质调查中心完成。首先将白钨矿单矿物碎至 40~60 目, 利用重选的方法将其初步富集, 然后借助荧光灯, 在双目镜下将其杂质剔除, 确保白钨矿的纯度达到 99% 以上, 最后将纯净的白钨矿碎至 200 目。白钨矿稀土元素分析仪器为美国热电公司 X2 型等离子体质谱仪(ICP-MS), 具体的分析流程大致如下: ①称取试样 50 mg 于封闭溶液器的 Teflon 内罐中, 加入 1.0 mL HF, 0.5 mL HNO₃, 盖上 Teflon 上盖, 装入钢套中, 拧紧钢套盖。将溶液器置于烘箱中, 于 190℃ 保温 24 h; ②取出溶液器, 冷却后开盖, 取出 Teflon 内罐, 在电热板上于 200℃ 蒸发至干; ③再加入 0.5 mL HNO₃, 蒸发至干, 此步骤再重复一次; ④加入 5 mL 1 : 1 HNO₃, 再次封闭于

钢套中, 于 130℃ 保温 3 h, 取出, 冷却后开盖, 移至洁净塑料瓶中, 用开水定容为 50 mL, 摇匀后静置, 最后进行 ICP-MS 分析。

5 分析结果

5.1 流体包裹体岩相学

流体包裹体岩相学研究表明, 四道沟钨矿床主成矿石英-粗粒白钨矿阶段形成的石英-白钨矿矿石内石英中流体包裹体较为发育, 白钨矿次之。其中石英内发育的流体包裹体类型较为丰富, 依室温下的相态特征可划分为富气相、富液相、含石盐子矿物三相及含 CO₂ 三相流体包裹体类型, 而白钨矿内仅观察到富液相及富气相两类流体包裹体(图 5)。

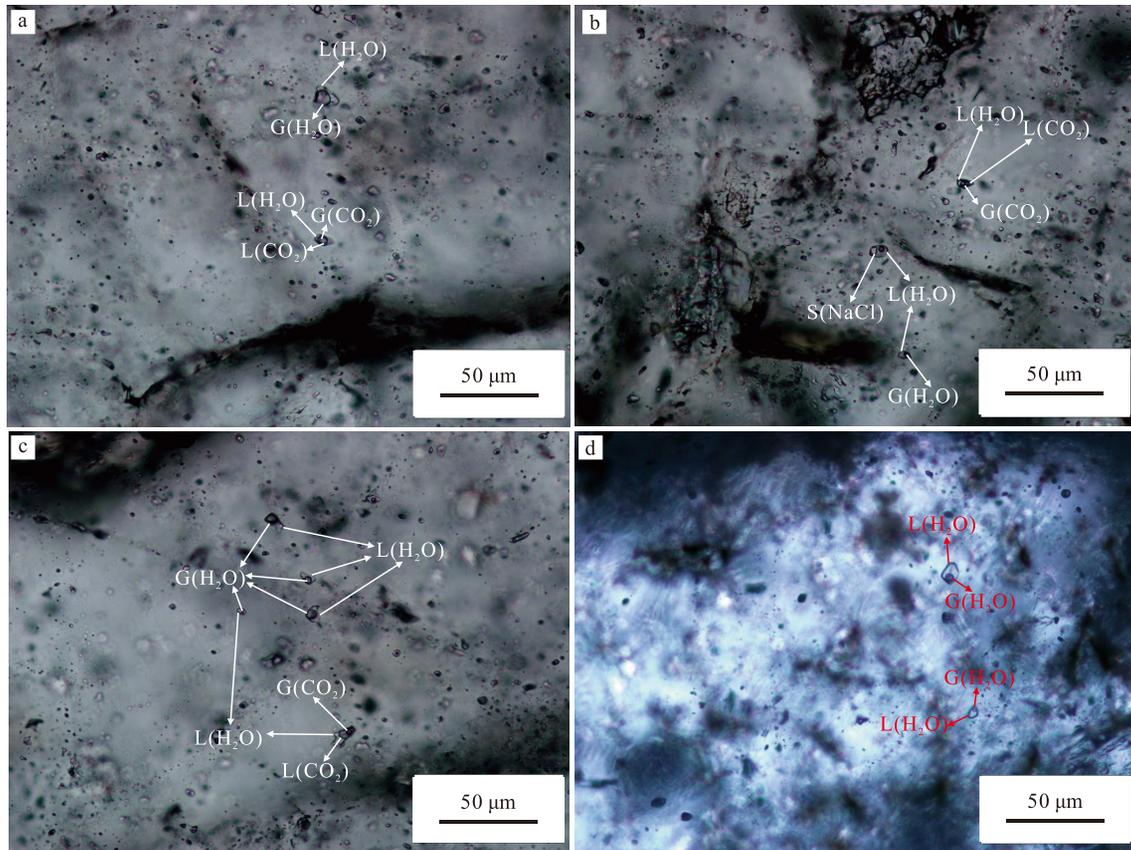


图 5 四道沟钨矿床流体包裹体显微照片

a—石英中含有富气相及含 CO₂ 三相包裹体; b—石英中富液相、含石盐子矿物三相包裹体及含 CO₂ 三相包裹体共生; c—石英中富液相、含 CO₂ 三相包裹体及富气相包裹体共生; d—白钨矿内富液相包裹体

Fig.5 Micrographs of the fluid inclusions in the Sidaogou scheelite deposit

a-Gas-rich fluid inclusions and CO₂-bearing three-phase fluid inclusions within the quartz; b-Liquid-rich fluid inclusions and daughter minerals-bearing three-phase fluid inclusions within the quartz; c-Liquid-rich fluid inclusions, CO₂-bearing three-phase fluid inclusions, and gas-rich fluid inclusions within the quartz; d-Liquid-rich fluid inclusions within the scheelite grains

富气相水溶液包裹体: 室温下, 该类包裹体呈大气液比的两相形式存在, 气液比一般为 55%~95%, 多数集中于 80%~95%; 该类包裹体大小一般 10~15 μm , 形态一般为椭圆形、次圆状, 极少数为不规则状; 他们在石英颗粒中分布较为广泛, 多随机或成群分布, 且与富液相、含 CO_2 三相以及含石盐子矿物三相等类型包裹体同时出现(图 5a、c); 白钨矿内也有出现。

富液相水溶液包裹体: 在矿物石英和白钨矿中均发育。室温下, 该类包裹体主要由气相及液相两相构成, 大多数包裹体气液比为 15%~35%; 该类包裹体多随机或成群分布, 还常与富液相、含 CO_2 三相以及含石盐子矿物三相等类型流体包裹体共生(图 5b~d)。

含 CO_2 三相水溶液包裹体: 仅在矿物石英中分布, 数量不多。室温下, 该类包裹体主要由气相 CO_2 、液相 CO_2 及盐水溶液三相构成。包裹体内 CO_2 相占 35%~90%(体积比), 多集中在 35%~65%, 气相 CO_2 占 CO_2 相比比例主要集中于 40%~75%。该类包裹体大小多为 10~15 μm , 形态多为椭圆形、不规则四边形, 随机分布, 常与富气相、富液相和含石盐子矿物三相等类型流体包裹体在同一视域出现(图 5a~c)。

含石盐子矿物三相水溶液包裹体: 仅在矿物石英中分布, 数量不多。室温下, 该类型包裹体由气相、液相及一个固体子矿物构成; 其中, 气相所占体积比一般为 10%~25%, 固体子矿物所占体积比一般 15%~35%; 固体子矿物通常为立方体晶型且多为无色或白色, 与石盐子晶的镜下特点吻合(张文淮和陈紫英, 1993); 该类包裹体仅在石英颗粒中发育, 大小一般在 8~15 μm , 形态多呈椭圆形、不规则四

边形及长条形, 随机分布, 且常与含 CO_2 三相流体包裹体共生(图 5b)。

上述流体包裹体在石英晶体中多随机或成群分布, 且经常见到富液相、含子矿物三相包裹体、富气相包裹体及含 CO_2 三相包裹体共生产出(图 5b、c), 表明他们应为原生流体包裹体, 且近于同时捕获(张文淮和陈紫英, 1993; 卢焕章等, 2004)。

5.2 流体包裹体显微测温及压力、密度和成矿深度计算

石英-粗粒白钨矿阶段中的石英和白钨矿内不同类型的原生流体包裹体的显微测温结果见表 2 和图 6。

(1) 石英内发育的富液相水溶液包裹体全部最终均一呈液相, 其均一温度变化范围为 138~361 $^{\circ}\text{C}$; 根据其冰点温度(-8.8~-0.8 $^{\circ}\text{C}$)及相应公式(Hall et al., 1988), 计算得出此类型流体盐度为 1.39%~12.63% NaCleqv, 集中分布于 2%~10% NaCleqv。

(2) 石英内富气相水溶液包裹体在热台升温时, 气泡相体积逐渐增大, 最终液体全部汽化, 其均一温度为 383~435 $^{\circ}\text{C}$, 其冰点温度为-13~-5.5 $^{\circ}\text{C}$, 据此温度及相应公式(Hall et al., 1988), 估算流体盐度为 5.7%~17% NaCleqv, 集中范围为 5.7%~10.11% NaCleqv; 含石盐子矿物三相流体包裹体多以子晶最终消失而达到最终均一, 其均一温度变化范围为 294~423 $^{\circ}\text{C}$, 根据石盐子晶熔融温度(280~423 $^{\circ}\text{C}$), 据相应计算公式(Stern et al., 1988)计算获得该类型包裹体的盐度为 36.6%~50% NaCleqv。

(3) 石英内含 CO_2 三相水溶液包裹体在冷冻-升温过程中, 测得 CO_2 固相融化温度为-69.4~-57.4 $^{\circ}\text{C}$, CO_2 水合物消失温度为 8.4~9.8 $^{\circ}\text{C}$, 据此温度和相应公式(Roedder, 1984), 求得相应流体盐度

表 2 四道沟钨矿床石英和白钨矿中流体包裹体显微测温结果

样品号	成矿阶段	测试矿物	包裹体类型 (测试数量)	冰点温度/ $^{\circ}\text{C}$	子晶溶解 温度/ $^{\circ}\text{C}$	气泡消失 温度/ $^{\circ}\text{C}$	CO_2 初熔 温度/ $^{\circ}\text{C}$	CO_2 笼合物 熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	CO_2 部分 均一温度/ $^{\circ}\text{C}$	完全均一 温度/ $^{\circ}\text{C}$	最终均 一方式	
s-2		石英	富液相 (40)	-5.7~-0.8						138~357	液相	
			富液相 (86)	-10.0~-0.8						194~361	液相	
			富气相 (6)	-13.0~-4						283~435	气相	
s-3	石英-粗粒白钨矿阶段	石英	含子矿物三相 (7)		280~423	273~362				294~423	子晶最终融化为主	
			含 CO_2 三相 (5)				-69.8~-59.4	8~10	17~29	202~329	液相	
		白钨矿	富液相 (5)	-3.3~-2.5							160~278	液相
			富气相 (1)	-4							284	气相

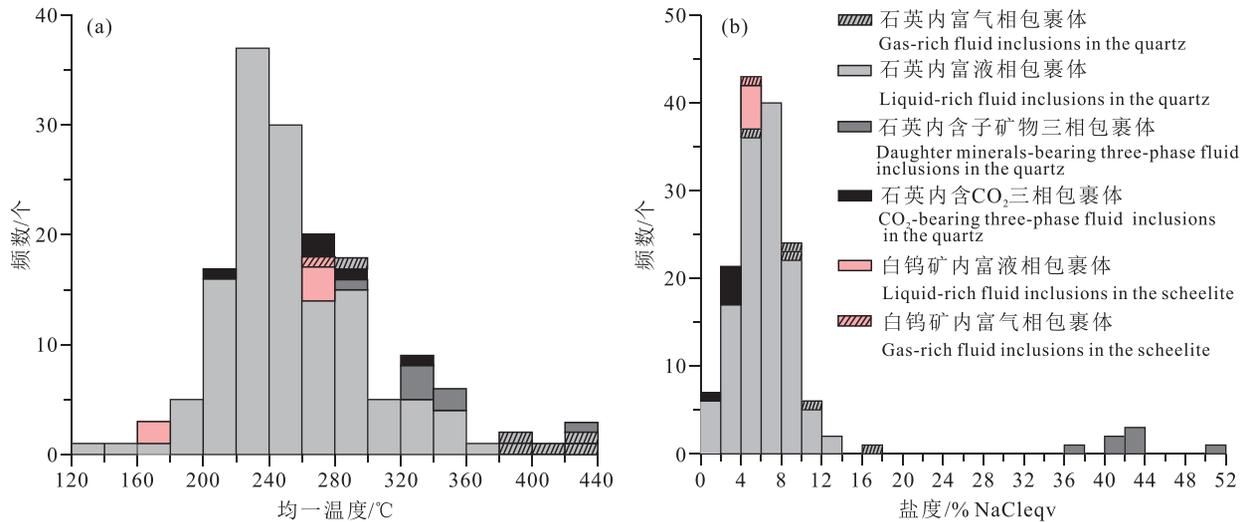


图 6 四道沟钨矿流体包裹体均一温度(a)、盐度直方图(b)

Fig.6 Histograms of homogenization temperatures (a) and salinity (b) of the fluid inclusions in the Sidaogou scheelite deposit

为 0.41%~3.19% NaCleqv; CO₂ 相全部部分均一至液相, 部分均一温度为 17~29°C, 依 Touret (1977) 公式求得 CO₂ 密度为 0.57~1.1 g/cm³; 该类型包裹体最终完全均一温度介于 202~329°C。

(4) 白钨矿内发育的富液相水溶液包裹体最终都均一呈液相, 其均一温度为 160~278°C, 其冰点温度为 -3.3~-2.5°C, 据此温度及相应公式 (Hall et al., 1988), 估算流体盐度为 4.16%~5.39% NaCleqv; 仅在白钨矿内发现一个富气相包裹体, 该包裹体最终均一呈气相, 均一温度为 284°C, 其冰点温度为 -4°C, 由此估算流体盐度为 6.44% NaCleqv。

利用高盐度 NaCl-H₂O 体系包裹体压力估算公式 (Stern et al., 1988), 估算含石盐子矿物三相水溶液包裹体的形成压力介于 36.85~38.46 MPa; 根据邵洁涟 (1990) 计算成矿压力的经验公式 ($P_1 = P_0 \times T_1 / T_0$, $P_0 = 219 + 2620 \times 0.01 \times S$; $T_0 = 374 + 920 \times 0.01 \times S$, 式中: P_0 为初始压力; P_1 为成矿压力; T_1 为实测均一温度; T_0 为初始温度), 计算得出盐水溶液包裹体的成矿压力介于 13.3~38.11 MPa, 峰值集中在 15~30 MPa。利用孙丰月等 (2008) 热液脉型金矿床成矿深度的计算公式, 估算四道沟钨矿床的成矿深度约为 1.3~3.8 km。

5.3 流体包裹体气相成分激光拉曼光谱分析

对主成矿石英-粗粒白钨矿阶段脉石矿物石英中的富气相包裹体及富液相包裹体中的气泡相进行了激光拉曼光谱分析。分析结果显示, 富气相包

裹体的气泡相成分主要为 CO₂ 和 N₂, 气液两相包裹体气泡相成分以 H₂O 和 CO₂ 为主, 还有少量 CH₄ 和 N₂ (图 7)。因此, 四道沟钨矿床主成矿阶段的成矿流体为 NaCl-H₂O-CO₂ 体系, 并含有一定的 CH₄ 和 N₂ 气体。前述显微测温过程中含 CO₂ 三相包裹体的固相 CO₂ 全部熔化温度低于纯 CO₂ 标样标准值 (-56.6°C) 的结果亦反映了其内少量 CH₄ 等其他成分的存在 (张文淮和陈紫英, 1993)。

5.4 C-H-O 同位素分析结果

四道沟钨矿石英和白钨矿流体包裹体 C-H-O 同位素分析结果见表 3。四道沟钨矿床的白钨矿所捕获的流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 -5.46‰~-4.16‰, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值介于 -83.2‰~-71‰; 石英内流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 0.04‰~2.64‰, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 -71.5‰~-58.7‰; 两类样品的氢氧同位素特征相近, 仅 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 略有差异; 此外, 白钨矿和石英两类样品均投在雨水线与岩浆水之间 (图 8a)。以上特征均表明, 四道沟钨矿床的成矿流体以岩浆水为主, 并混有少量的大气降水。

白钨矿和石英的 C 同位素分析结果表明, 四道沟钨矿床石英样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -17.9‰~-15.6‰, 其白钨矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -22.1‰~-20.7‰, 与沉积有机物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值相近 (-29‰~-10‰); 且在 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 图解中, 测试样品大致呈水平分布趋势 (图 8b), 表明该区钨矿床的碳与沉积有机物的氧化作用有关。

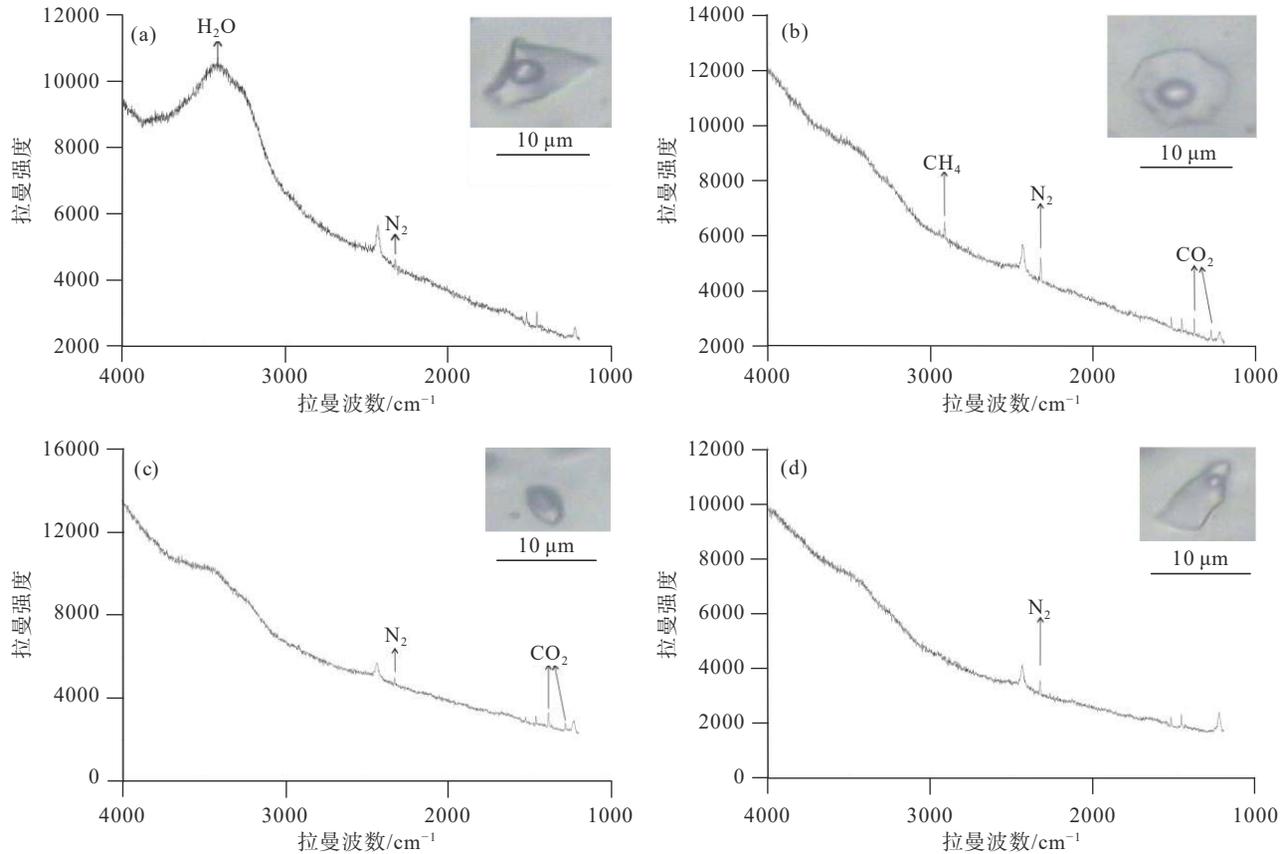


图7 四道沟钨矿床流体包裹体气相成分激光拉曼光谱分析结果

a、b、d—富液相流体包裹体；c—富气相流体包裹体

Fig.7 Spectra of laser Raman microspectroscopic analysis on the gas phase within the single fluid inclusions of the Sidaogou scheelite deposit

a, b, d—Gas-liquid two-phase fluid inclusions; c—Gas-rich fluid inclusions

表3 四道沟钨矿床 C-H-O 同位素分析结果

Table 3 C-H-O isotopic data of the Sidaogou scheelite deposit

编号	样品类型	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$
S-1	白钨矿	-20.7	-83.2	6.2	-4.26
S-2	白钨矿	-22.1	-71.0	6.3	-4.16
S-3	白钨矿	-21.0	-73.3	5.0	-5.46
S-4	石英脉	-17.9	-71.5	10.8	0.34
S-5	石英脉	-17.3	-62.5	12.1	1.64
S-6	石英脉	-15.6	-66.9	13.1	2.64
S-7	石英脉	-16.8	-59.7	10.5	0.04
S-8	石英脉	-16.4	-58.7	11.7	1.24

5.5 白钨矿稀土元素地球化学分析

四道沟粗粒白钨矿-石英脉内的粗粒白钨矿的 ICP-MS 稀土元素分析结果见表4。白钨矿的稀土元素总量(ΣREE)为 $125.62 \times 10^{-6} \sim 127.57 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 为 0.36, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 0.12, 表现出轻稀土与重

稀土元素明显亏损, 中稀土元素显著富集的特征, 在稀土元素球粒陨石标准化配分图解中(图9)表现为中稀土富集的“驼峰”型。此外, 其 δEu 值为 0.76~0.79, δCe 值为 0.90~0.97, 表明四道沟白钨矿具有中等负 Eu 异常和弱负 Ce 异常特征。

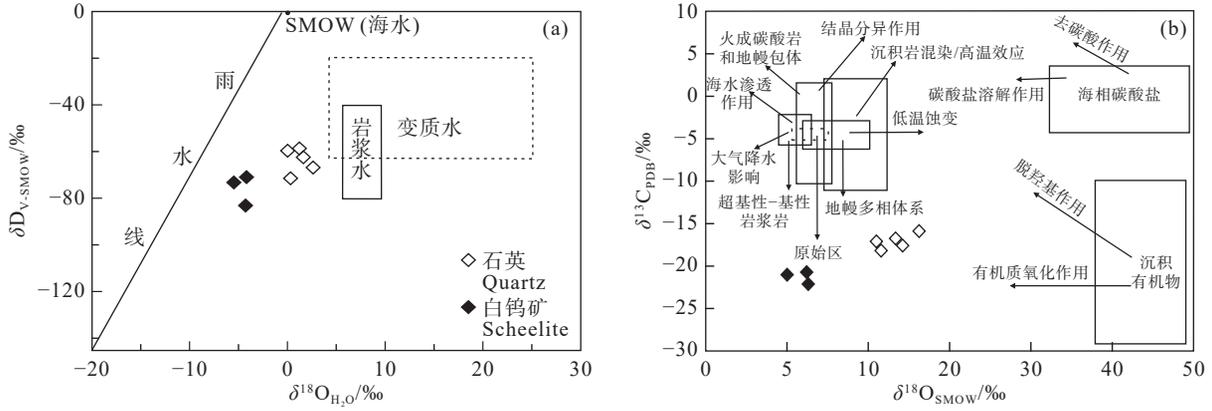


图 8 四道沟钨矿床 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ (a, 底图据 Taylor, 1974) 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 图解 (b, 据 Ray et al., 1999; Hoefs, 2009)
 Fig.8 Diagrams of $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ (a, after Taylor, 1974) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (b, after Ray et al., 1999; Hoefs, 2009)

表 4 四道沟钨矿床白钨矿稀土元素组成 (10^{-6})
 Table 4 Rare earth element compositions (10^{-6}) of scheelite grains in the Sidaogou scheelite deposit

样品	SDG-1	SDG-2	SDG-3
La	1.79	1.78	1.76
Ce	7.94	7.96	7.58
Pr	1.69	1.68	1.76
Nd	12	12.1	11.8
Sm	7.28	7.35	7.52
Eu	2.78	2.82	2.92
Gd	16	16	16.1
Tb	3.7	3.78	3.84
Dy	32.1	32.8	32.8
Ho	7.54	7.74	7.72
Er	19.4	19.9	20
Tm	2.4	2.46	2.37
Yb	9.91	10.1	9.74
Lu	1.09	1.1	1.06
Y	214	214	210
ΣREE	125.62	127.57	126.97
LREE	33.48	33.69	33.34
HREE	92.14	93.88	93.63
LREE/HREE	0.36	0.36	0.36
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$	0.12	0.12	0.12
δEu	0.76	0.77	0.79
δCe	0.96	0.97	0.9

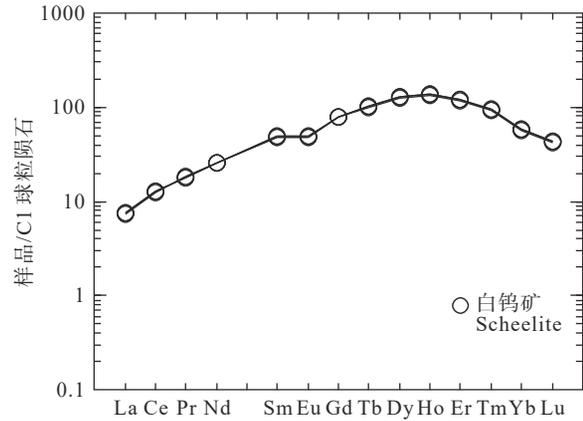


图 9 四道沟钨矿床白钨矿球粒陨石标准化稀土元素配分曲线 (标准化数据值据 Sun and McDonough, 1989)
 Fig.9 Chondrite-normalized REE patterns of the scheelite in the Sidaogou deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

6 讨论

6.1 沸腾流体包裹体及成矿温度的确定

流体包裹体岩相学观察表明, 四道沟钨矿床石英-粗粒白钨矿阶段的原生包裹体类型复杂, 包括富液相水溶液包裹体、富气相水溶液包裹体、含 CO_2 水溶液包裹体和含石盐子矿物三相水溶液包裹体 4 种类型。在脉石矿物石英的同一视域下, 常常看到以上几种不同类型的包裹体共生 (图 5); 在升温过程中, 富液相流体包裹体多均一至液相, 富气

相流体包裹体多均一至气相, 而且富气相包裹体的均一温度介于 $283\sim 435^\circ\text{C}$, 富液相包裹体的均一温度介于 $138\sim 361^\circ\text{C}$, 含子矿物三相包裹体均一温度介于 $294\sim 423^\circ\text{C}$, 三者的变化范围接近 (图 10), 这与张文淮和陈紫英 (1993) 所归纳的沸腾流体包裹体的鉴别标志一致。因此, 四道沟钨矿床石英-粗粒白钨矿阶段流体曾发生过热沸腾作用。沸腾作用的温度区间可根据高、低盐度流体分离的温度区间来判断 (何鹏等, 2013)。高、低盐度流体分离在 $280\sim 360^\circ\text{C}$ 温度范围最为显著 (图 6a, 图 10), 表明原始成矿流体在 $280\sim 360^\circ\text{C}$ 温度区间发生了强烈的沸腾作用。

沸腾作用发生时流体外压与内压相等, 因此,

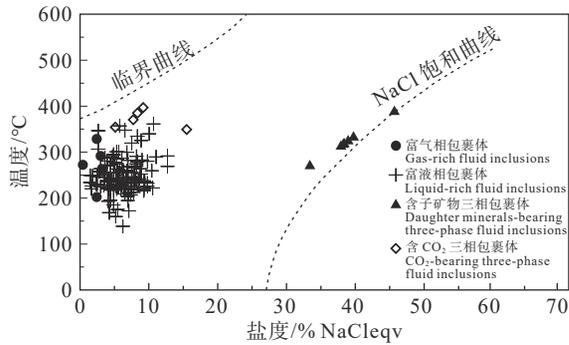


图 10 四道沟钨矿床流体包裹体温度-盐度图

Fig.10 Diagram of homogenization temperatures versus salinity of the fluid inclusions in the Sidaogou scheelite deposit

沸腾包裹体群所获得的均一温度和压力值可以代表成矿的温度和压力(卢焕章等, 2004)。四道沟钨矿床石英-粗粒白钨矿阶段成矿流体发生沸腾, 不均一捕获了高盐度和低盐度流体包裹体, 富气端元包裹体的最低均一温度可代表沸腾流体的捕获温度(毛寅, 2012)。显微测温结果显示, 富气相包裹体最低均一温度为 283℃, 这与上文中高、低盐度流体相分离的温度范围(280~360℃)一致, 进一步证明了主成矿流体于 280~360℃ 发生了强烈沸腾作用。此外, 石英-粗粒白钨矿阶段中的白钨矿内发育的原生流体包裹体的均一温度集中于 263~284℃, 略低于沸腾作用发生的温度, 暗示了沸腾作用诱发了白钨矿的结晶与沉淀, 并进一步捕获了温度逐渐降低的流体包裹体。

除了流体包裹体显微测温分析外, 白钨矿的稀土元素组成和配分模式亦被广泛应用于限定热液型金矿和钨矿的成矿流体性质及矿质来源(Ghaderi et al., 1999; 熊德信等, 2006; 任云生等, 2010; 张东亮等, 2012)。Ghaderi et al.(1999)根据西澳的 Kalgoorlie—Norseman 地区热液金矿床中的脉石矿物白钨矿的稀土元素组成, 将白钨矿的 REE 配分型式分为驼峰型和平坦型两类, 并认为这两种 REE 配分型式取决于轻重稀土元素配位方式的差异, 从而能推断出成矿流体性质的区别, 其中“驼峰型”REE 配分型式代表了靠近地表的富 Na⁺的氧化性流体, 而“平坦型”REE 配分型式暗示了高温高压下的轻稀土元素富集的还原性流体。四道沟钨矿床中白钨矿的 REE 配分模式呈现出显著的“驼峰式”曲线型式, 体现了明显的轻稀土和重稀土元素亏损、

中稀土元素富集的特征; 同时, 四道沟白钨矿还呈现出弱的负 δEu 异常(图 9)。上述白钨矿的稀土元素特征表明四道沟钨矿床的成矿流体可能具有高盐度和氧化性流体的特征。这与上文研究得出的四道沟钨矿床主成矿流体沸腾导致流体分离成高盐度和低盐度两类流体相吻合, 而流体的氧化性可能是大气降水加入导致(栗克坤等, 2023)。综合上述研究, 结合流体包裹体气相成分分析结果, 四道沟钨矿床的主成矿流体为中高温的、氧化性的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2\pm\text{CH}_4\pm\text{N}_2$ 的流体。

6.2 成矿流体来源

四道沟钨矿石中白钨矿所捕获的流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $-5.46\text{‰}\sim-4.16\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值介于 $-83.2\text{‰}\sim-71\text{‰}$; 石英内流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $0.04\text{‰}\sim 2.64\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $-71.5\text{‰}\sim-58.7\text{‰}$; 上述 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值与典型岩浆水较为接近 ($\delta\text{D}=-80\text{‰}\sim-50\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+5\text{‰}\sim+7\text{‰}$; Taylor, 1974), 在 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 图解上, 白钨矿和石英两类样品点均落在雨水线与岩浆水之间, 且更加靠近岩浆水(图 10a)。因此, 四道沟钨矿床的成矿流体以岩浆水为主, 并混有一定量的大气降水。

四道沟钨矿床石英样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值($-17.9\sim-15.6\text{‰}$)和白钨矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值($-22.1\sim-20.7\text{‰}$), 与沉积有机物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值相近($-29\text{‰}\sim-10\text{‰}$; Hoefs, 2009); 而且在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图解中, 样品点大致呈水平分布趋势(图 10b), 暗示四道沟钨矿床热液流体中的碳可能来源于沉积有机物的氧化作用。由激光拉曼光谱分析结果可知, 四道沟钨矿床的成矿流体内含有少量或不定量的 CH_4 和 N_2 。孟庆丽等(2001)研究认为, 热液中 N_2 主要来源于有机物的分解、含钾矿物(云母等)的分解以及深部来源 N_2 的放气作用。富含钨元素的五道沟群浅变质岩系是四道沟钨矿的赋矿地层, 主要由变质火山-火山碎屑岩及变质沉积岩组成, 其中变质石英砂岩、石英云母片岩、变质粉砂岩等均不同程度地含有碳质(Chen et al., 2015)。流体途经变质沉积岩围岩时, 发生水岩反应, 促使了沉积岩内有机物氧化作用的发生, 变质沉积岩中的碳质被带入到流体中。而五道沟群变质沉积岩内有机物的分解, 以及不同岩石类型中含钾矿物(云母等)的分解等作用, 是 CH_4 和 N_2 进入四道沟钨矿成矿流体的主要方式。此外, 四道沟钨矿床含石英闪长岩中斜长石

普遍发生了绢云母化, 蚀变过程中会析出 Na^+ 和 Ca^{2+} (熊德信等, 2006), 也为钨矿的形成提供了丰富的钙质。

6.3 矿床成因及成矿模式

四道沟钨矿床中的钨矿体主要呈规模不等的含白钨矿石英细脉带, 受北北东和北西向断裂构造控制, 产出于五道沟群浅变质岩系和晚古生代石英闪长岩体内, 以及二者的接触带附近; 发育典型的中温热液蚀变, 如硅化、绢云母化等; 同时沸腾流体包裹体群中富气端元流体包裹体的最低均一温度 ($283\text{ }^\circ\text{C}$) 表明其成矿温度为中温。结合与矿集区内典型中温热液脉型钨矿床——杨金沟钨矿床和五道沟钨矿床的地质特征、矿石特征及围岩蚀变等方面的对比, 两矿床矿体和矿石特征相似、围岩蚀变类型大体一致 (表 5)。因此, 四道沟钨矿床为中温热液脉型钨矿床。

延边东部金、铜、钨矿集区内中温热液脉型钨矿床(点)的成岩成矿时代存有争议。汪志刚(2012)认为杨金沟钨矿床含白钨矿石英脉与闪长玢岩脉空间关系紧密, 因此将该矿床形成于燕山晚期。赵华雷(2014)测定杨金沟钨矿区内花岗斑岩体的锆石 U-Pb 年龄为 (249.4 ± 2.7)Ma, 含白钨矿石英脉内白云母的 Ar-Ar 年龄为 (231 ± 1.2)Ma, 并依此大致限定杨金沟钨矿床形成于早—中三叠世 ($249\sim 231$ Ma)。最新的白钨矿单矿物 Sm-Nd 同位素定年, 获

得的等时线年龄为 (251.7 ± 2.9)Ma, 与杨金沟钨矿床含矿英云闪长岩的形成年龄 (251.9 ± 2.2 Ma) 一致, 表明本区热液脉型白钨矿矿床形成于晚二叠世末期 (陈聪, 2017)。

晚二叠世时期, 延边东部地区仍处于古亚洲洋俯冲闭合作用下的挤压背景 (张超, 2014; 陈聪, 2017), 发育不同规模的北西向、北东向断裂, 并伴随着大规模的中酸性岩浆侵位。古亚洲洋壳的俯冲作用导致中下地壳物质部分熔融, 形成富钨的中酸性岩浆, 在岩浆结晶晚期, 分异出初始的富钨的成矿流体, 流体沿着北西到北东向断裂上升侵位, 在穿过含钨建造 (五道沟群) 过程中, 与含碳质二云母片岩、黑云母石英片岩等不同类型岩石发生同化混染作用, 萃取并活化 W、Ca、Na 等有用物质, 并使 N_2 和 CH_4 等挥发分进入初始含矿流体体系。该流体因富含 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等挥发性成分, 内分压作用强大, 沿构造裂隙上升, 静水压力 (围压) 逐渐降低, 直到与流体的饱和气体压力相同时, 伴随流体继续上升和断裂的进一步张开, 流体在有利的构造裂隙空间内发生沸腾, 引起流体内的挥发组分急剧逃逸, 尤其是 CO_2 的散失, 这使流体的 pH 值升高、氧化性降低或还原性增强, 同时流体内部的温度和压力急剧下降, 流体浓缩甚至过饱和, 最终导致流体内 WO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 沉淀形成白钨矿, 进而形成了四道沟白钨矿矿床 (图 11)。

表 5 延边东部 Au-Cu-W 矿集区钨矿床地质特征对比

Table 5 Comparison of the geological characteristics in the scheelite deposits of the Au-Cu-W ore concentrated area of the eastern Yanbian

矿床名称	四道沟钨矿床	五道沟钨矿床	杨金沟钨矿床
赋矿地层	五道沟群杨金沟组		
成矿相关岩体	晚二叠世石英闪长岩 (I型)	中二叠世花岗闪长岩 (I型)	晚二叠世英云闪长岩 (I型)
控矿构造	NW向和NNE向断裂构造	岩体和围岩中的NW向断裂构造	NW、NWW向断裂或五道沟群中、上段的层间破碎带
矿体特征	沿石英闪长岩与五道沟群变质岩系接触带附近NW向和NNE向断裂呈石英细脉带状, 矿体少, 厚度小、品位高	沿花岗闪长岩体中的NW向断裂呈单脉状, 矿体数量少, 单脉厚度大、品位高	呈细脉、网脉状沿五道沟群中、上段的NW、NWW向断裂或层间破碎带分布, 矿体数量多、厚度小、品位相对较低
金属矿物	白钨矿为主, 少量磁黄铁矿	白钨矿为主, 少量黄铁矿、辉钼矿、毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿	以白钨矿为主, 少量毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等, 偶见辉钼矿、铁闪锌矿
围岩蚀变	硅化、碳酸盐化、绢云母化、绿泥石化	硅化、钠长石化、绿泥石化、绿帘石化、黑云母化和白云母化	硅化、钠长石化、黑云母化、白云母化及碳酸盐化
矿床成因	热液脉型矿床		
资料来源	本文	陈聪等, 2015	任云生等, 2010

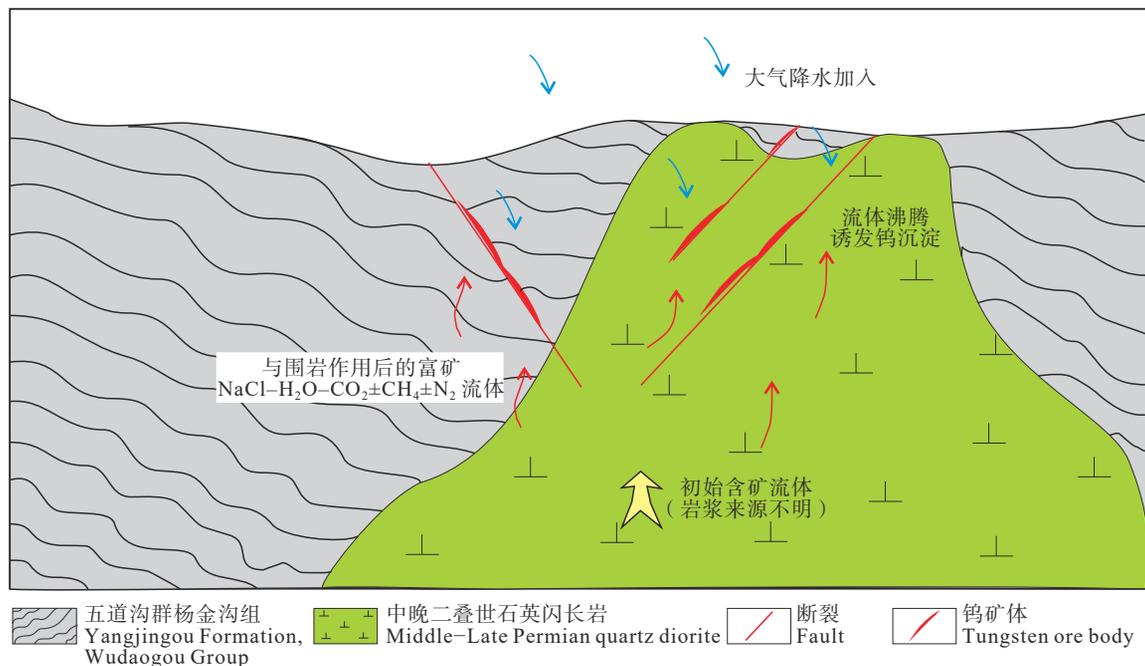


图 11 延边东部四道沟白钨矿矿床成矿模式图

Fig.11 Sketch map showing the formation of the Sidaogou scheelite deposits in the eastern Yanbian area

7 结 论

(1) 延边东部四道沟钨矿床的主成矿流体为高中温的 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2\pm\text{N}_2\pm\text{CH}_4$ 体系, 并于 $280\sim 360^\circ\text{C}$ 发生了强烈的沸腾作用, 诱发了白钨矿的沉淀。

(2) 四道沟钨矿床的成矿流体来源主要为岩浆水, 还有部分大气降水的加入; 同时, 赋矿地层五道沟群变质岩系为钨矿的形成提供了重要的成矿物质。

(3) 四道沟钨矿床为中温岩浆热液脉型钨矿床, 形成于晚二叠世古亚洲洋俯冲的构造背景。

References

- Cao Huahua. 2010. Chronology and Geochemistry of Late Hercynian Gabbro and Diorite in Hunchun Area[D]. Changchun: Jilin University, 1-44 (in Chinese with English abstract).
- Chen C, Ren Y S, Zhao H L, Zou X T, Yang Q, Hu Z C. 2014. Permian age of the Wudaogou Group in eastern Yanbian: Detrital zircon U-Pb constraints on the closure of the Palaeo-Asian Ocean in Northeast China[J]. *International Geology Review*, 56(14): 1754-1768.
- Chen C, Ren Y S, Zhao H L, Yang Q, Zou X T. 2015. The whole-rock geochemical composition of the Wudaogou Group in Eastern Yanbian, NE China—New clues to its relationship with the gold and tungsten mineralization and the evolution of the Paleo-Asian Ocean[J]. *Resource Geology*, 65(3): 232-248.
- Chen C, Ren Y S, Zhao H L, Yang Q, Shang Q Q. 2017. Age, tectonic setting, and metallogenic implication of Phanerozoic granitic magmatism at the eastern margin of the Xing'an-Mongolian Orogenic Belt, NE China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 144: 368-383.
- Chen Cong. 2017. Late Paleozoic-Mesozoic Tectonic Evolution and Regional Metallogenic Regularity of the Eastern Yanbian Area, NE China[D]. Changchun: Jilin University, 1-202 (in Chinese with English abstract).
- Chen Cong, Ren Yunsheng, Zhao Hualei, Yang Qun, Zou Xintong, Hou Kejun, Jiang Guohao. 2015. Geochronology, geochemistry and metallogenic significance of Wudaogou granodiorite intrusion in Eastern Yanbian, NE China[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 46(8): 2962-2973 (in Chinese with English abstract).
- Fu Changliang. 2009. The Geochronology, Geochemistry and Petrogenesis of Granitoid from Xiaoxi'nancha in Hunchu Area, Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 1-61 (in Chinese with English abstract).
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H, Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia[J]. *Economic Geology*, 94(3): 423-437.
- Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of

- NaCl-KCl-H₂O[J]. *Economic Geology*, 83(1): 197–202.
- Hao Yujie, Ren Yunsheng, Zhao Hualei, Zou Xintong, Chen Cong, Hou Zhaoshuo, Qu Wenjun. 2013. Re-Os isotopic dating of the molybdenite from the Cuihongshan W-Mo polymetallic deposit in Heilongjiang Province and Its geological significance[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 43(6): 1840–1851 (in Chinese with English abstract).
- He Peng, Yan Guangsheng, Zhu Xinyou, Zhang Zhongyi, Wang Yanli, Cheng Xiyin, Li Yongsheng, Zhen Shimin, Du Zezhong, Jia Delong, Gong Xiaodong. 2013. Fluid inclusion study of the Saishitang Cu deposit in Qinghai[J]. *China Geology*, 40(2): 580–594 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, Sixth Ed. Springer-Verlag[M]. Berlin: Heidelberg, 130–135.
- Li Dongjin. 1997. *Lithostratigraphy of Jilin Province*[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1–388 (in Chinese).
- Li Kekun, Wang Chunlian, Chen Xinli, Wang Guixiang, Shang Pengqiang, Zhang Qingsong, Liu Zengzheng, Han Zhikun, Yan Xiaobo, Jiang Jiyong. 2023. Characteristics of trace and rare earth elements of fluorite ore in Shaowu area, Fujian Province and its indication to ore-forming materials[J]. *Geology in China*, 50(3): 806–817 (in Chinese with English abstract).
- Liu Hanbin, Jin Guishan, Li Junjie, Han Juan, Zhang Jianfeng, Zhangjia, Zhong Fangwen, Guo Dongqiao. 2013. Determination of stable isotope composition in uranium geological samples[J]. *World Nuclear Geoscience*, 30(3): 174–180 (in Chinese with English abstract).
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei. 2004. *Fluid Inclusion*[M]. Beijing: Science Press, 1–487(in Chinese).
- Mao Yin. 2012. Study on Stable Isotope, Fluid Inclusions and Mineralization of Saishitang Cu-polymetallic Deposit, Qinghai Province[D]. Changsha: Central South University, 1–67 (in Chinese with English abstract).
- Meng Qingli, Zhou Yongchang, Chai Sheli. 2001. *The Porphyry and Hydrothermal Lode Gold and Copper Deposits in Eastern Yanbian Region of China*[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1–163 (in Chinese).
- Qin Zhengwei, Fu Jianming, Xing Guangfu, Cheng Shunbo, Lu Youyue, Zhu Yingxue. 2022. The petrogenetic differences of the Middle-Late Jurassic W-, Sn-, Pb-Zn-Cu-bearing granites in the Nanling Range, South China[J]. *Geology in China*, 49(2): 518–539 (in Chinese with English abstract).
- Ray J S, Ramesh R, Pande K. 1999. Carbon isotopes in Kerguelen plume derived carbonatites: Evidence for recycled inorganic carbon[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(3): 205–214.
- Ren Yunsheng, Junan, Zhao Hualei, Wang Hui, Lu Xiuquan, Wu Changzhi. 2011. Geological characteristics and fluid inclusions of Wudaogou lode scheelite deposit in Eastern Yanbian, Jilin Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 6(41): 1763–1744 (in Chinese with English abstract).
- Ren Yunsheng, Zhao Hualei, Lei En, Wang Hui, Ju Nan, Wu Changzhi. 2010. Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, northeastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(12): 3720–3726 (in Chinese with English abstract).
- Roedder E. 1984. *Fluid inclusions: Reviews in mineralogy*[J]. Mineralogical Society of America, 12: 1–646.
- Shao Jieli. 1990. *Mineralogy of Gold Ore Exploration*[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1–158 (in Chinese).
- Sheng Jifu, Chen Zhenghui, Liu Lijun, Ying Rujuan, Huang Fan, Wang Denghong, Wang Jiahuan, Zeng Le. 2015. Outline of metallogeny of tungsten deposits in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(6): 1038–1050 (in Chinese with English abstract).
- Stern S, Michael H, Donald L, Bodnar R J. 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5): 989–1005.
- Sun Fengyue, Wang Li, Huo Liang, Wang Keyong. 2008. Fluid inclusion study on Wulaga gold deposit in Heilongjiang Province and implications for ore genesis[J]. *China Geology*, 35(6): 1267–1273 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313–345.
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposit[J]. *Economic Geology*, 69(6): 843–883.
- Touret J. 1977. *The Significance of Fluid Inclusions in Metamorphic Rocks*[M]. Springer Netherlands, 203–227.
- Wang Mingyan, Jia Muxin, Xiao Yiwu, Sun Chuan Rao, Li Yanfeng, Jin Jianwen. 2014. Current status and sustainable development strategies of tungsten resources in China[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 4(2): 76–81 (in Chinese).
- Wang Zhigang. 2012. Study on Metallogenesis of Mesozoic Endogenetic Metal Deposits in the Eastern Part of Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 1–181 (in Chinese with English abstract).
- Wu F Y, Jahn B M, Wilde S, Sun D Y. 2000. Phanerozoic crustal growth: U-Pb and Sr-Nd isotopic evidence from the granites in northeastern China[J]. *Tectonophysics*, 328(1): 89–113.
- Wu F Y, Sun D Y, Ge W C, Zhang Y B, Grant M L, Wilde S A, Jahn B M. 2011. Geochronology of the Phanerozoic granitoids in northeastern China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 41(1): 1–30.
- Xiong Dexin, Sun Xiaoming, Shi Guiyong, Wang Shengwei, Gao Jianfeng, Xue Ting. 2006. Trace elements, rare earth elements (REE) and Nd-Sr isotopic compositions in scheelites and their implications for the mineralization in Daping gold mine in Yunnan province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 733–741 (in

- Chinese with English abstract).
- Zhang Chao. 2014. The Mesozoic Tectonic Evolution of Yanbian Area in the Eastern Segment of Northern Margin of the North China Block[D]. Changchun: Jilin University, 1-137 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dongliang, Peng Jiantang, Fu Yazhou, Peng Guangxiong. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 28(1): 65-74 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenhui, Chen Ziyang. 1993. Fluid Inclusion Geology[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1-255 (in Chinese).
- Zhao Hualei. 2014. Ore Genesis and Geodynamic Settings of Tungsten Deposits in Eastern Jilin and Heilongjiang Provinces[D]. Changchun: Jilin University, 1-139 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Hualei, Ren Yunsheng, Junan, Wang Hui, Hou Kejun. 2011. Geochronology and geochemistry of metallogenic intrusion in Baishilazi tungsten deposit of Eastern Yanbian Area, Northeast China[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 41(60): 1726-1736 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 曹花花. 2010. 珲春地区晚海西期辉长岩-闪长岩的形成时代和地球化学[D]. 长春: 吉林大学, 1-44.
- 陈聪. 2017. 延边东部晚古生代—中生代构造演化与区域成矿规律[D]. 长春: 吉林大学, 1-202.
- 陈聪, 任云生, 赵华雷, 杨群, 邹欣桐, 侯可军, 蒋国家. 2015. 延边东部五道沟花岗闪长岩体的年代学与地球化学特征及其成矿意义[J]. 中南大学学报(自然科学版), 46(8): 2962-2973.
- 付长亮. 2009. 珲春小西南盆地地区花岗岩类的时代、地球化学特征与成因[D]. 长春: 吉林大学, 1-61.
- 郝宇杰, 任云生, 赵华雷, 邹欣桐, 陈聪, 侯召硕, 屈文俊. 2013. 黑龙江省翠云山钨钼多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素定年及其地质意义[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 43(6): 1840-1851.
- 何鹏, 严光生, 祝新友, 张忠义, 王艳丽, 程细音, 李永胜, 甄世民, 杜泽忠, 贾德龙, 巩小栋. 2013. 青海赛什塘铜矿床流体包裹体研究[J]. 中国地质, 40(2): 580-594.
- 李东津. 1997. 吉林省岩石地层[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1-388.
- 栗克坤, 王春连, 陈新立, 王桂香, 商朋强, 张青松, 刘增政, 韩志坤, 闫晓博, 蒋济勇. 2023. 福建邵武地区萤石矿微量、稀土元素特征及对成矿物质指示[J]. 中国地质, 50(3): 806-817.
- 刘汉彬, 金贵善, 李军杰, 韩娟, 张建锋, 张佳, 钟芳文, 郭东侨. 2013. 铀矿地质样品的稳定同位素组成测试方法[J]. 世界核地质科学, 30(3): 174-180.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 1-487.
- 毛寅. 2012. 青海省赛什塘铜多金属矿床稳定同位素、流体包裹体及成矿作用研究[D]. 长沙: 中南大学, 1-67.
- 孟庆丽, 周永昶, 柴社立. 2001. 中国延边东部斑岩-热液脉型铜金矿床[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1-163.
- 秦拯伟, 付建明, 邢光福, 程顺波, 卢友月, 祝颖雪. 2022. 南岭成矿带中一晚侏罗世成钨、成锡、成铅锌(铜)花岗岩的差异性研究[J]. 中国地质, 49(2): 518-539.
- 任云生, 鞠楠, 赵华雷, 王辉, 卢秀全, 吴昌志. 2011. 延边东部五道沟脉型白钨矿矿床地质特征及流体包裹体[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 41(6): 1736-1744.
- 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 2010. 延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征及矿床成因[J]. 岩石学报, 26(12): 3720-3726.
- 邵洁涟. 1990. 金矿找矿矿物学[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1-158.
- 盛继福, 陈郑辉, 刘丽君, 应立娟, 黄凡, 王登红, 王家欢, 曾乐. 2015. 中国钨矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 89(6): 1038-1050.
- 孙丰月, 王力, 霍亮, 王可勇. 2008. 黑龙江乌拉嘎大型金矿床流体包裹体特征及矿床成因研究[J]. 中国地质, 35(6): 1267-1273.
- 王明燕, 贾木欣, 肖仪武, 孙传尧, 李艳峰, 金建文. 2014. 中国钨矿资源现状及可持续发展对策[J]. 有色金属工程, 4(2): 76-81.
- 汪志刚. 2012. 吉林东部中生代内生金属矿床成矿作用研究[D]. 长春: 吉林大学, 1-181.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 高建峰, 薛婷. 2006. 云南大坪金矿白钨矿微量元素、稀土元素和 Sr-Nd 同位素组成特征及其意义[J]. 岩石学报, 22(3): 733-741.
- 张超. 2014. 华北板块北缘东段延边地区中生代构造演化[D]. 长春: 吉林大学, 1-137.
- 张东亮, 彭建堂, 符亚洲, 彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学[J]. 岩石学报, 28(1): 65-74.
- 张文淮, 陈紫英. 1993. 流体包裹体地质学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1-255.
- 赵华雷. 2014. 吉黑东部钨矿成因及成矿地球动力学背景[D]. 长春: 吉林大学, 1-139.
- 赵华雷, 任云生, 鞠楠, 王辉, 侯可军. 2011. 延边白石砬子钨矿床成矿岩体的年代学与地球化学特征[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 41(6): 1726-1736.